

28.03.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 07 APR 2000

WIPO PCT

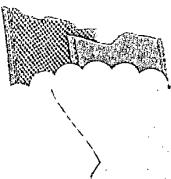
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 4月 6日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第099407号

出願人
Applicant (s): ソニー株式会社

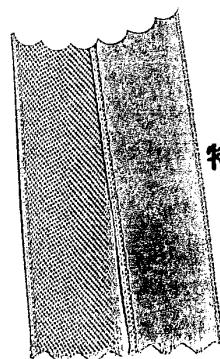


PRIORITY
DOCUMENT

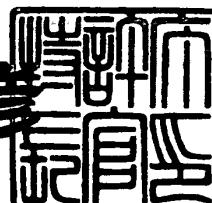
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office



近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3013815

【書類名】 特許願
【整理番号】 9900027504
【提出日】 平成11年 4月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/36
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内
【氏名】 李 国華
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内
【氏名】 山田 淳夫
【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代表者】 出井 伸之
【代理人】
【識別番号】 100067736
【弁理士】
【氏名又は名称】 小池 晃
【選任した代理人】
【識別番号】 100086335
【弁理士】
【氏名又は名称】 田村 篤一
【選任した代理人】
【識別番号】 100096677
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 LiFePO_4 の合成方法及び非水電解質電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 LiFePO_4 を合成するに際し、

合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程において、上記前駆体に還元剤を添加すること

を特徴とする LiFePO_4 の合成方法。

【請求項2】 上記混合工程において、上記還元剤はFeであり、当該Feは上記合成原料の一部でもあること

を特徴とする請求項1記載の LiFePO_4 の合成方法。

【請求項3】 リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な LiFePO_4 を正極活物質として有する正極と、

上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、

合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程において、上記前駆体に還元剤を添加すること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項4】 上記混合工程において、上記還元剤はFeであり、当該Feは上記合成原料の一部でもあること

を特徴とする請求項3記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項5】 LiFePO_4 を合成するに際し、

合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、

上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有すること

を特徴とするLiFePO₄の合成方法。

【請求項6】 上記脱気工程において、上記前駆体雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去することを特徴とする請求項5記載のLiFePO₄の合成方法。

【請求項7】 上記脱気工程において、溶媒を上記前駆体と共に存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項5記載のLiFePO₄の合成方法。

【請求項8】 リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能なLiFePO₄を正極活性物質として有する正極と、

上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活性物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、上記LiFePO₄を合成するに際し、

合成原料となる複数の化合物を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、

上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有すること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項9】 上記脱気工程において、上記前駆体雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去することを特徴とする請求項8記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項10】 上記脱気工程において、溶媒を上記前駆体と共に存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項8記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を正極活物質として用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

現在、対リチウム電位で4Vの電位を有する正極活物質として LiCoO_2 が広く実用化されている。この LiCoO_2 は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Coは地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。そのため、Coに代わり、資源として豊富に存在し、安価なMnをベースにした正極材料の開発が望まれている。

【0006】

Mnをベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群Fd3mを有する LiMn_2O_4 が提案されている。この LiMn_2O_4 は、対リチウム電位で4V級という、 LiCoO_2 と同等の高い電位を有する。さらに、 LiMn_2

O_4 は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0007】

しかし、実際に $LiMn_2O_4$ を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、Mnが電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

【0008】

一方、Feをベースにした正極材料についても種々の検討がなされている。Feは、Mnよりも資源的に豊富で安価な材料であり、Feをベースにした正極材料が実現できればさらに好ましい。

【0009】

Feをベースにした正極材料として、例えば $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ と類似の構造を有する $LiFeO_2$ を基本組成とする材料の検討が中心に行われているが、 $LiFeO_2$ は作製が困難なうえに構造が不安定であり、二次電池用の正極活物質として十分な特性は実現されていない。

【0010】

これに対し、 $LiFePO_4$ をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。 $LiFePO_4$ は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。しかも、 $LiFePO_4$ は、初期状態で、電気化学的に脱ドープ可能なLiを、Fe原子1個当たりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この $LiFePO_4$ は簡便な方法で合成することができる。

【0011】

しかし、上記の公報で報告されているように、 $LiFePO_4$ を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60\text{ mAh/g} \sim 70\text{ mAh/g}$ 程度の実容量しか得られていない。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997)において 120 mAh/g 程度の実容量が報告されているが、理論容量が 170 mAh/g であることを考えると、十分な容量を有している

とはいえない。

【0012】

例えば、 LiFePO_4 と LiMn_2O_4 とを比較した場合、 LiMn_2O_4 は、平均電圧が3.9Vであり、120mAh/gの容量を有し、さらに体積密度が4.2g/cm³であるから、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 と比較して電圧、体積密度ともに1割程度小さいことになる。このため、同じ120mAh/gの容量を得ようとすると、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまう。

【0013】

従って、 LiFePO_4 で LiMn_2O_4 と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、140mAh/gあるいはそれ以上の容量が要求されるが、 LiFePO_4 でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0014】

また、 LiFePO_4 は、従来、合成原料となるFe源として酢酸鉄Fe(C₂H₃COO)₂などの2価の鉄の塩を用い、還元環境下にて800°Cという比較的高温で加熱されることにより合成されている。

【0015】

しかし、 Fe^{2+} は合成雰囲気中に含まれる微量な酸素に敏感であり、容易に酸化されて Fe^{3+} となってしまう。そのため、生成物の LiFePO_4 中に3価の鉄化合物が混在しやすいため、単相の LiFePO_4 を得ることが困難である。

【0016】

本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、3価の鉄化合物の混入を無くし、高容量を有する LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を電池活性物質として用いた非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の LiFePO_4 の合成方法は、 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得ら

れた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記前駆体に還元剤を添加することを特徴とする。

【0018】

上述したような本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、上記混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の Fe^{2+} が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の LiFePO_4 が得られる。

【0019】

また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な LiFePO_4 を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配されリチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記前駆体に還元剤を添加することを特徴とする。

【0020】

上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、 LiFePO_4 を合成するに際し、上記混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の Fe^{2+} が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の LiFePO_4 が得られる。そして、この LiFePO_4 は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質電池が実現される。

【0021】

また、本発明の LiFePO_4 の合成方法は、 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有することを特徴とする。

【0022】

上述したような本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、上記脱気工程で

前駆体中に含まれるガスを除去しているので、合成原料中の Fe^{2+} が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の LiFePO_4 が得られる。

【0023】

また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な LiFePO_4 を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配されリチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の化合物を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有することを特徴とする。

【0024】

上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、 LiFePO_4 を合成するに際し、上記脱気工程で前駆体中に含まれるガスを除去しているので、合成原料中の Fe^{2+} が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の LiFePO_4 が得られる。そして、この LiFePO_4 は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質電池が実現される。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0026】

本発明を適用して製造される非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0027】

負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物

質として、リチウムをドープ、脱ドープ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0028】

リチウムをドープ、脱ドープ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

【0029】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0030】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0031】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成される。この非水電解液電池1では、正極活物質として、後述する方法により合成されるオリビン型のLiFePO₄を用いる。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0032】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0033】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0034】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができる。

き、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば50μm以下が適当である。

【0035】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0036】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0037】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酛酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0038】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、LiPF₆、LiBF₄を使用することが好ましい。

【0039】

つぎに、上述したような非水電解液電池1の製造方法について説明する。

【0040】

まず、正極活物質として用いられるオリビン型 LiFePO_4 を合成する。

【0041】

本実施の形態において、 LiFePO_4 を合成するには、まず、合成原料として例えば鉄粉 (Fe) と、シュウ酸鉄 (FeC_2O_4) と、リン酸水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを所定比で混合して合成前駆体とする。次に、この合成前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより LiFePO_4 が合成される。

【0042】

このとき、合成前駆体中に空気が残存していると、 LiFePO_4 の合成時に、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の Fe^{2+} が、当該空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} となってしまう。その結果、不純物である3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入してしまう。

【0043】

ここで、上記合成前駆体中に含有される上記鉄粉は、 LiFePO_4 を合成する際に、合成前駆体中の Fe^{2+} の酸化を防止する還元剤となる。合成前駆体中に還元剤を添加することで、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の Fe^{2+} が、前駆体中に含まれる空気中の酸素によって酸化されて Fe^{3+} とっても、還元剤によって Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元される。その結果、3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入せず、単相の LiFePO_4 を得ることができる。

【0044】

また、この鉄粉は、 LiFePO_4 の合成原料の一部ともなる。このように、還元剤を LiFePO_4 の合成原料の一部とすることで、当該還元剤が LiFePO_4 に合成されることから、不純物が混入するおそれがなく、単相の LiFePO_4 を得ることができる。また、還元剤を LiFePO_4 の合成原料の一部とすることで、反応終了後、残存している還元剤を除去する必要がないため、 LiFePO_4 の合成を効率よく行うことができる。

【0045】

そして、還元剤或いは LiFePO_4 の合成原料の一部として鉄粉を用いる場

合、

鉄粉は、鉄原料中のFeの総和に対して1重量%～30重量%の範囲で上記前駆体に添加されることが好ましい。鉄粉の添加量が1重量%よりも少ないと、Fe²⁺の酸化を十分に防止することができない。また、鉄粉(Fe)は、シュウ酸鉄(FeC₂O₄)中のFe²⁺に比べて反応性が低いため、鉄粉の添加量が30重量%よりも多いと、LiFePO₄の合成反応が十分に進行しない。

【0046】

従って、鉄粉の添加量を、鉄原料中のFeに対して1重量%～30重量%の範囲とすることで、合成反応を妨げることなく、Fe²⁺の酸化を防止して、単相のLiFePO₄を得ることができる。

【0047】

また、このLiFePO₄の合成温度は、350℃以上、790℃以下の範囲とすることが好ましい。

【0048】

従来、LiFePO₄は例えば800℃という比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0049】

上述したように、LiFePO₄の合成に際し、反応前駆体に還元剤を添加することにより、微量酸素による3価の鉄化合物の生成を抑制し、また、窒素気流中で加熱、合成を行うことによって、例えば300℃という、従来の800℃に比べてはるかに低い温度でもLiFePO₄を合成することが可能となった。

【0050】

そして、例えば300℃という比較的低い温度でもLiFePO₄を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲でLiFePO₄を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、LiFePO₄の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0051】

その結果、 LiFePO_4 の合成温度は350℃以上、790℃以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 LiFePO_4 の合成温度が350℃よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない。また、 LiFePO_4 の合成温度が790℃よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 LiFePO_4 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、350℃以上、790℃以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、均一な LiFePO_4 を得ることができ、従来の非水電解質電池の120mA h/gを上回る高容量を実現することができる。

【0052】

さらに、より好ましい LiFePO_4 の合成温度は、450℃以上、700℃以下の範囲である。450℃以上、700℃以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、 LiFePO_4 理論容量である170mA h/gに迫る高い実容量を得ることができる。

【0053】

なお、上述した方法では、還元剤として鉄粉を用いたが、本実施の形態に係る方法では、350℃以上での加熱後において固体生成物が残存しない限り、鉄粉以外にも、種々の還元剤を使用することができる。具体的には、例えばシュウ酸、ギ酸、水素等を還元剤として用いることができる。また、カーボンを還元剤に用いることもできる。カーボンを還元剤に用いる場合には、加熱後、残存しているカーボンは電池の正極合剤中の導電剤として利用することができる。

【0054】

そして、以上のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0055】

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結

着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

【0056】

正極4としては、まず、正極活物質となるLiFePO₄と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0057】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0058】

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

【0059】

上述したような非水電解液電池1の製造方法では、正極活物質となるLiFePO₄として、不純物が混入せず、単相のLiFePO₄が得られる。そして、このLiFePO₄を正極活物質として用いて作製された非水電解液電池1は、リチウムのドープ・脱ドープが良好に行われて、高い容量を有し、かつ、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0060】

また、非水電解液電池1の正極活物質となるLiFePO₄を、つぎに示す方法により合成することもできる。以下、LiFePO₄の他の合成方法について説明する。

【0061】

LiFePO₄を合成するには、まず、合成原料として例えば酢酸鉄(Fe(CH₃COO)₂)とリン酸水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)と炭酸リチウム

(Li_2CO_3) とを所定比で混合して合成前駆体とする。

【0062】

次に、この合成前駆体を十分に均一化するとともに脱空気処理を施して、当該合成前駆体中に含有される空気を除去する。

【0063】

脱空気処理としては、例えば、合成前駆体の雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入する。これにより、当該合成前駆体中に含まれる空気が除去される。

【0064】

また、他の脱空気処理の例としては例えば、沸点が250°C以下の溶媒を上記前駆体と共存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させる。これにより、当該合成前駆体中に含まれる空気が除去される。上記沸点が250°C以下の溶媒としては、例えば水、エタノール等が挙げられる。

【0065】

そして、脱空気処理が施された合成前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより LiFePO_4 が合成される。

【0066】

このとき、合成前駆体中に空気が残存していると、 LiFePO_4 の合成時に、2価の鉄化合物である酢酸鉄中の Fe^{2+} が、当該空気中の酸素によって酸化され Fe^{3+} となってしまう。その結果、不純物である3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入してしまう。

【0067】

上述した脱空気処理により、合成前駆体中に含まれる空気を除去することで、酢酸鉄中の Fe^{2+} の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の LiFePO_4 中に混入せず、単相の LiFePO_4 を得ることができる。

【0068】

また、この LiFePO_4 の合成温度は、350°C以上、790°C以下の範囲とすることが好ましい。

【0069】

従来、 LiFePO_4 は例えば800°Cという比較的高温で合成されていた。

合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0070】

上述したように、 LiFePO_4 の合成に際し、反応前駆体に脱空気処理を施すことにより、微量酸素による3価の鉄化合物の生成を抑制し、また、窒素気流中で加熱、合成を行うことによって、例えば300°Cという、従来の800°Cに比べてはるかに低い温度でも LiFePO_4 を合成することが可能となった。

【0071】

そして、例えば300°Cという比較的低い温度でも LiFePO_4 を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で LiFePO_4 を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 LiFePO_4 の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0072】

その結果、 LiFePO_4 の合成温度は350°C以上、790°C以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 LiFePO_4 の合成温度が350°Cよりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない。また、 LiFePO_4 の合成温度が790°Cよりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 LiFePO_4 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、350°C以上、790°C以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、均一な LiFePO_4 を得ることができ、従来の非水電解質電池の120mA h/gを上回る高容量を実現することができる。

【0073】

さらに、より好ましい LiFePO_4 の合成温度は、450°C以上、700°C以下の範囲である。450°C以上、700°C以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、 LiFePO_4 理論容量である170mA h/gに迫る高い実容量を得ることができる。

【0074】

そして、以上のようにして得られたLiFePO₄を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、上述した方法と同様にして製造される。

【0075】

上述したような非水電解液電池1の製造方法では、正極活物質となるLiFePO₄として、不純物が混入せず、単相のLiFePO₄が得られる。そして、このLiFePO₄を正極活物質として用いて作製された非水電解液電池1は、リチウムのドープ・脱ドープが良好に行われて、高い容量を有し、かつ、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0076】

なお、上述した本実施の形態においては、LiFePO₄を合成するに際し、当該LiFePO₄の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する、固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

【0077】

また、LiFePO₄の構成元素としてはLiFePO₄を基本組成としていればよく、上述したような350℃以上、790℃以下の温度範囲で反応と結晶化が進行する限り、LiFePO₄にLi, Fe, P, O以外の元素が添加あるいは一部が置換されていても構わない。

【0078】

また、LiFePO₄の合成原料としては、上述した化合物以外にも、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化第一鉄等、種々の原料を用いることができるが、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0079】

上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができます。

【0080】

なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0081】

【実施例】

本発明の効果を調べるべく、 LiFePO_4 を合成し、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した。

【0082】

まず、以下に示す実施例1、実施例2及び比較例1では、合成前駆体中に還元剤として鉄粉を添加した場合の効果について調べた。

【0083】

〈実施例1〉

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0084】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)を予め十分に粉碎した。次に、鉄粉(Fe)と、シュウ酸鉄二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が0.4:1.6:2:1になるように乳鉢で30分間混合して、反応前駆体とした。

【0085】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った。その後、反応前駆体を窒素雰囲気下、600℃で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0086】

そして、上述のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0087】

まず、正極活物質として乾燥したLiFePO₄を70重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の#1300を用いた。

【0088】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0089】

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0090】

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0091】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF₆を1mol/1の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0092】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0093】

<実施例2>

合成原料としてシュウ酸鉄の代わりに酢酸鉄を用い、鉄粉(Fe)と、酢酸鉄(Fe(CH₃COO)₂)と、リン酸二水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)と、炭酸リチウム(Li₂CO₃)とを、モル比が0.2:1.8:2:1になるよ

うに混合したこと以外は、実施例1と同様にしてLiFePO₄を合成し、得られたLiFePO₄を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

【0094】

<比較例1>

還元剤を添加せず、合成原料としてシュウ酸鉄二水和物 (FeC₂O₄ · 2H₂O) と、リン酸二水素アンモニウム (NH₄H₂PO₄) と、炭酸リチウム (Li₂CO₃) とを、モル比が2:2:1になるように混合したこと以外は、実施例1と同様にしてLiFePO₄を合成し、得られたLiFePO₄を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

【0095】

つぎに、上述したような方法により合成されたLiFePO₄について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0096】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線：CuK α , 40kV, 100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット (DS) = 1°

レシーピングスリット (RS) = 1°

スキヤッタリングスリット (SS) = 0.15mm

係数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲：2θ = 10° ~ 80°

スキャンスピード：4° /分

実施例1で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを図2に示す。

図2から、生成物中にLiFePO₄以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO₄が得られていることがわかる。

【0097】

また、320℃から850℃の範囲内でのいくつかの温度ポイントにおいて反応前駆体を加熱することで、同様にLiFePO₄を合成したが、320℃から850℃の範囲で合成されたLiFePO₄は、いずれも不純物が存在せず、単相のLiFePO₄が得られたことが確認された。

【0098】

また、実施例2で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンから、生成物中にLiFePO₄以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO₄が得られていることが確認された。

【0099】

一方、比較例1で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを図3に示す。図3から、生成物中にLiFePO₄以外の不純物が存在し、単相のLiFePO₄が得られていないことがわかる。なお、図3においては、不純物に帰属されるピークに*マークを付している。この不純物は、Fe₂O₃等、3価の鉄化合物であると考えられる。

【0100】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、充放電試験を行った

【0101】

まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が0.01mA/cm²以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23℃)で行い、このときの電流密度は0.12mA/cm²とした。

【0102】

実施例1の電池についての充放電特性を図4に示す。図4より、実施例1の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mA h/gにせまる163mA h/gという大きな可逆充放電容量を発生していることが

わかる。また、

また、実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図5に示す。図5から、実施例1の電池は、サイクル劣化は0.1%／サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0103】

一方、比較例1の電池についての充放電特性を図6に示す。また、比較例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図7に示す。図6及び図7より、比較例1の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

【0104】

従って、 LiFePO_4 を合成する際に、合成前駆体中に還元剤を添加することで、合成前駆体中の Fe^{2+} が残存酸素によって酸化されて Fe^{3+} となるのを防ぎ、単相の LiFePO_4 が得られることがわかった。そして、この単相の LiFePO_4 を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

【0105】

また、以下に示す実施例3～実施例6及び比較例2では、合成前駆体に対して脱空気処理を施した場合の効果について調べた。

【0106】

〈実施例3〉

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0107】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合して反応前駆体とした。

【0108】

次に、この反応前駆体を電気炉に投入し、雰囲気を真空置換した後、電気炉中

に窒素ガスを導入した。

【0109】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600℃で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0110】

そして、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0111】

〈実施例4〉

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0112】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合した後、さらに水を溶媒として直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

【0113】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120℃の電気炉で加熱することにより残留水分を除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0114】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600℃で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0115】

そして、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0116】

〈実施例5〉

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0117】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を予め十分に粉碎した。その後、酢酸鉄 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合した後、さらにエタノールを溶媒とし直径 2 mm のジルコニアボールを用いて 48 時間混合した。

【0118】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120 °C の電気炉で加熱することにより残留エタノールを除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0119】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300 °C、12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を 600 °C で 24 時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0120】

そして、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

【0121】

〈実施例6〉

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0122】

LiFePO_4 を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を予め十分に粉碎した。その後、酢酸鉄 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30

分間混合した後、さらにアセトンを溶媒とし直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

【0123】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120℃の電気炉で加熱することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0124】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600℃で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0125】

そして、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0126】

<比較例2>

まず、 LiFePO_4 を合成した。

【0127】

LiFePO_4 を合成するには、まず、酢酸鉄($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合して反応前駆体とした。

【0128】

次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600℃で24時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0129】

そして、得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0130】

つぎに、以上のようにして得られたLiFePO₄について、上述した測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。

【0131】

実施例3で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを図8に示す。図8から、生成物中にLiFePO₄以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO₄が得られていることがわかる。

【0132】

また、実施例4～実施例6で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンからも、生成物中にLiFePO₄以外の不純物の存在は確認されず、いずれも単相のLiFePO₄が得られていることが確認された。

【0133】

一方、比較例2で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを図9に示す。図9から、生成物中にLiFePO₄以外の不純物が存在し、単相のLiFePO₄が得られていないことがわかる。なお、図9においては、不純物に帰属されるピークに*マークを付している。この不純物は、Fe₂O₃等、鉄(III)化合物であると考えられる。

【0134】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、上述した方法と同様の方法により充放電試験を行った。

【0135】

実施例3の電池について、1サイクル目から3サイクル目までの充放電特性を図10に示す。図10より、実施例3の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mA h/gにせまる163mA h/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

【0136】

また、実施例3の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図11に示す。図11から、実施例3の電池は、サイクル劣化は0.1%/サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0137】

また、実施例4～実施例6の電池についても、実施例3の電池と同様に、高い充放電容量及び優れたサイクル特性を有していることが確認された。

【0138】

また、反応前駆体の焼成温度を変えたこと以外は実施例6と同様にしてテストセルを作製し、それらの電池の充放電容量を調べた。反応前駆体の焼成温度と電池の充放電容量との関係を図12に示す。図12より、350℃以上、790℃以下の範囲でLiFePO₄を合成することで、従来の非水電解質電池の120mA h/gを上回る高容量を実現することができることがわかった。

【0139】

一方、比較例2の電池についての充放電特性を図13に示す。また、比較例2の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図14に示す。図13及び図14より、比較例2の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

【0140】

従って、LiFePO₄を合成する際に、合成前駆体に対して脱気処理を施すことで、合成前駆体中のFe²⁺が残存酸素によって酸化されてFe³⁺となるのを防ぎ、単相のLiFePO₄が得られることがわかった。そして、この単相のLiFePO₄を正極活性物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

【0141】

【発明の効果】

本発明のLiFePO₄の合成方法では、合成前駆体中に還元剤を添加することで、不純物が混入せず、リチウムが可逆的にかつ良好にドープ・脱ドープされるLiFePO₄を得ることができる。

【0142】

そして、本発明では、合成前駆体中に還元剤を添加することにより得られたLiFePO₄を正極活性物質として用いることで、大容量を有する非水電解質電池を実現することができる。

【0143】

また、本発明の LiFePO_4 の合成方法では、合成前駆体に対して脱気処理を施すことで、不純物が混入せず、リチウムが可逆的にかつ良好にドープ・脱ドープされる LiFePO_4 を得ることができる。

【0144】

そして、本発明では、合成前駆体に対して脱気処理を施すことにより得られた LiFePO_4 を正極活性物質として用いることで、大容量を有する非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】

実施例1で合成された LiFePO_4 の粉末X線回折パターンを示す図である

【図3】

比較例1で合成された LiFePO_4 の粉末X線回折パターンを示す図である

【図4】

実施例1の電池についての充放電特性を示す図である。

【図5】

実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である

【図6】

比較例1の電池についての充放電特性を示す図である。

【図7】

比較例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である

【図8】

実施例3で合成された LiFePO_4 の粉末X線回折パターンを示す図である

【図9】

比較例2で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを示す図である

【図10】

実施例3の電池についての充放電特性を示す図である。

【図11】

実施例3の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である

【図12】

LiFePO₄を合成する際の焼成温度と電池の充放電容量との関係を示す図である。

【図13】

比較例2の電池についての充放電特性を示す図である。

【図14】

比較例2の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である

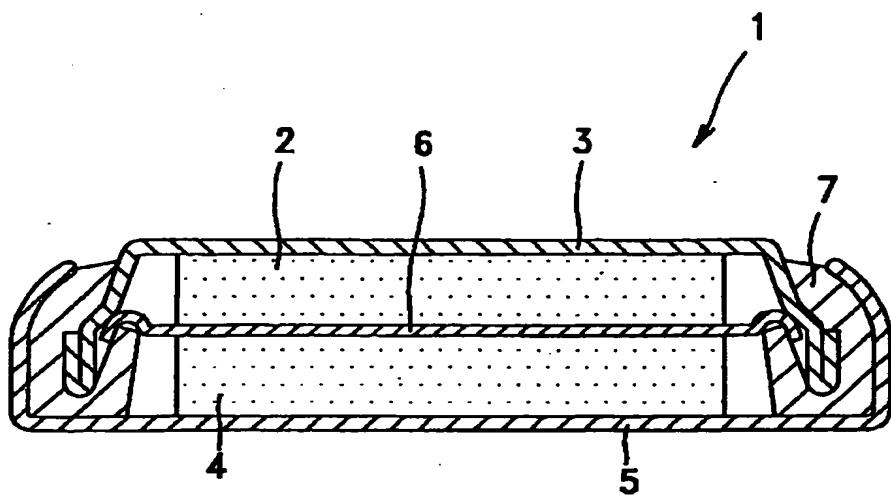
【符号の説明】

1 非水電解質電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶

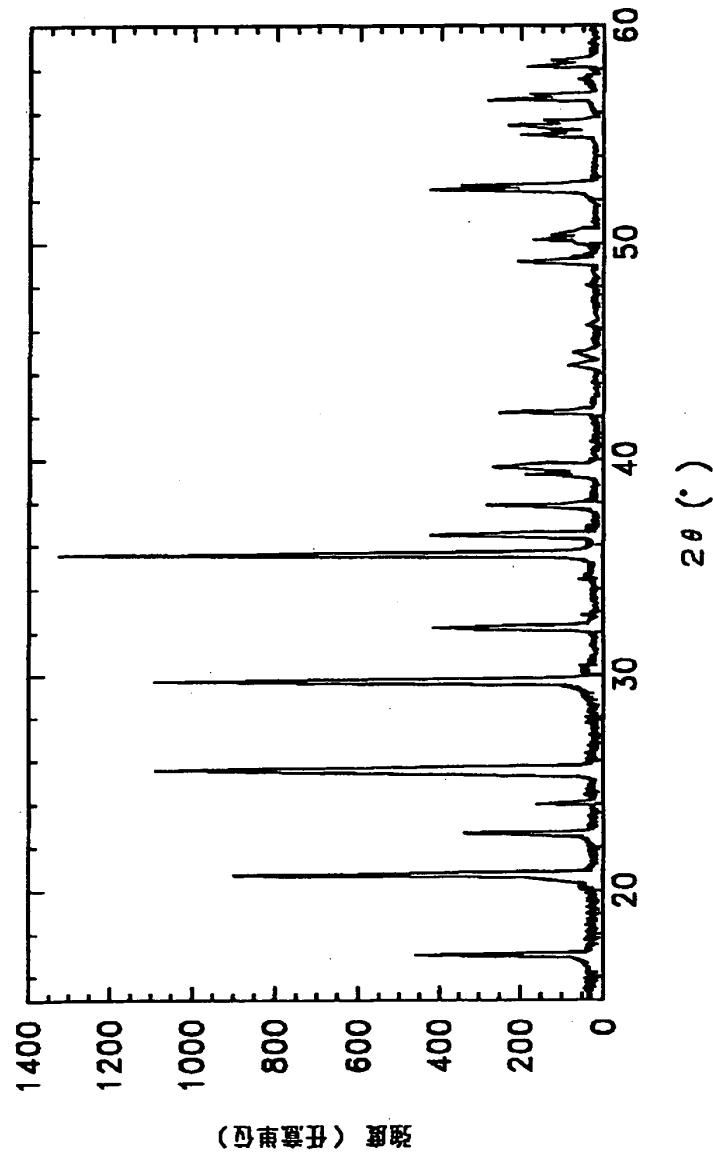
6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

【書類名】 図面

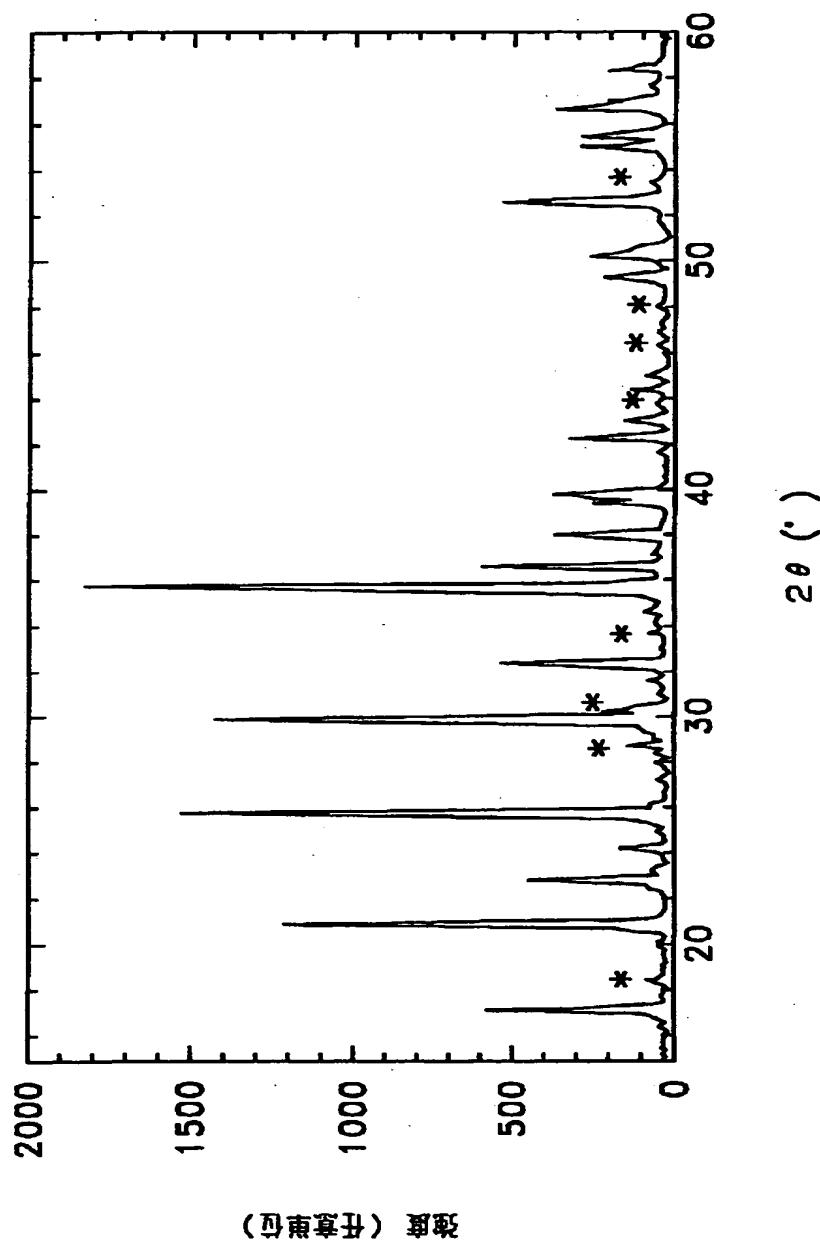
【図1】



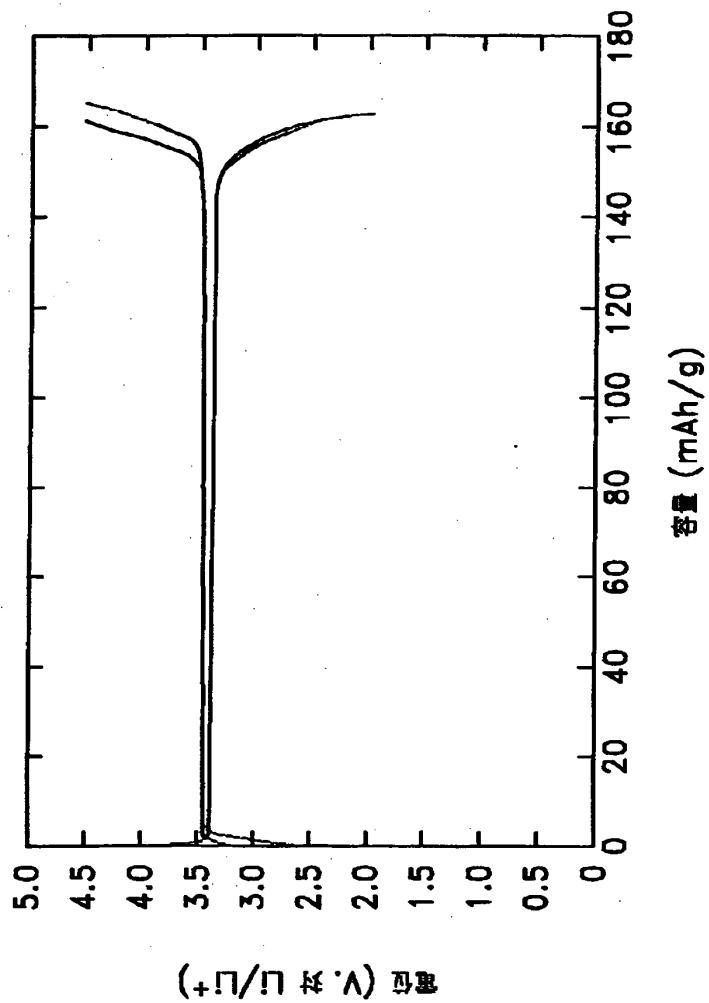
【図2】



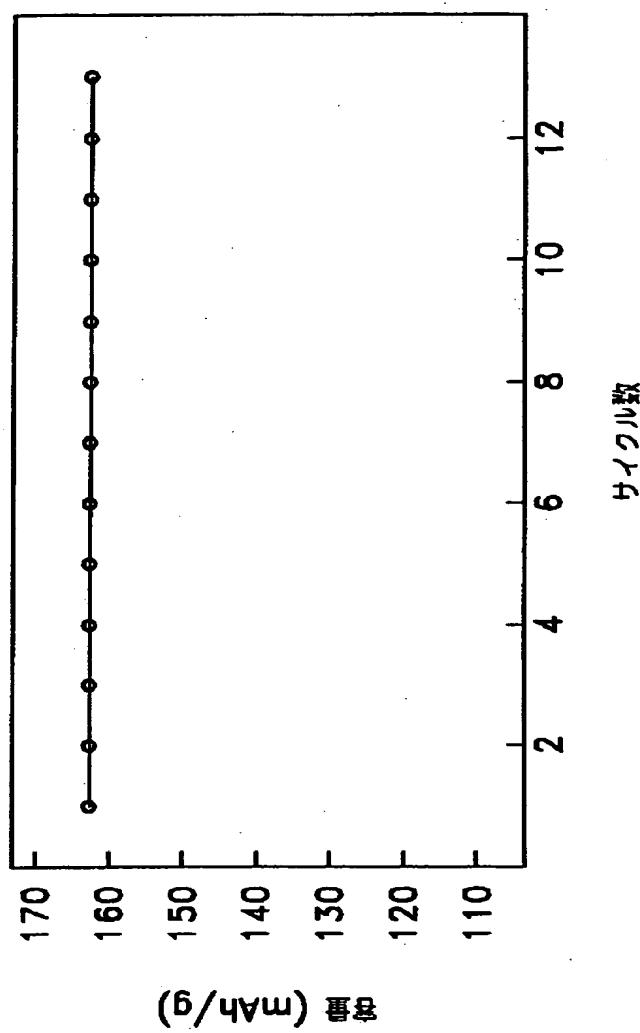
【図3】



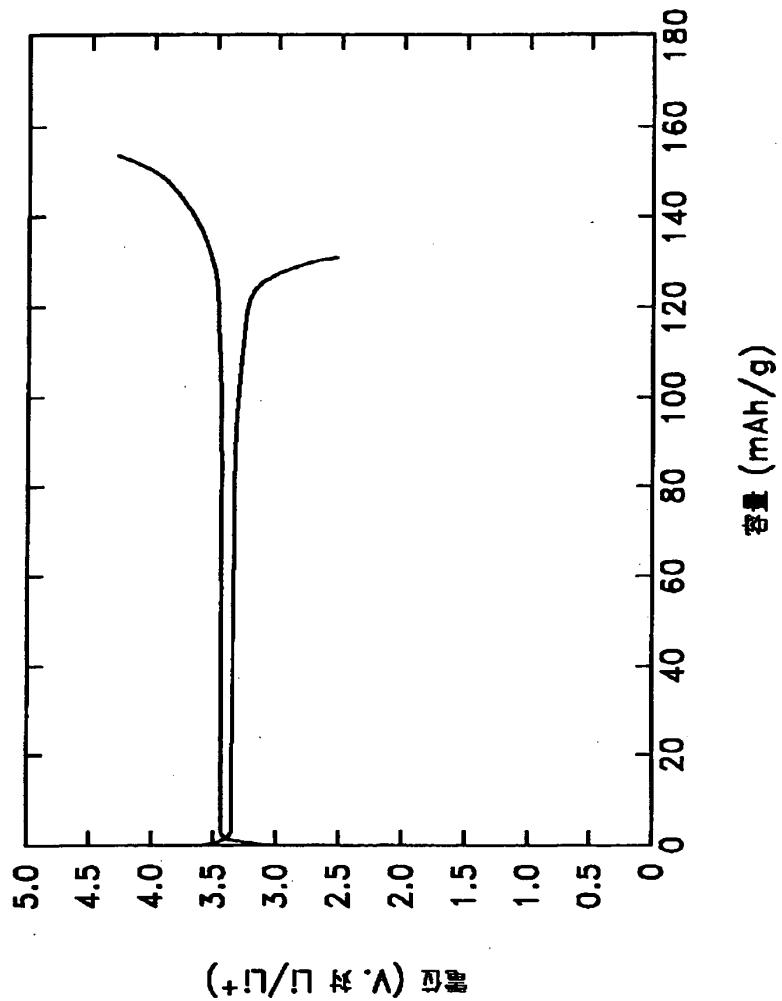
【図4】



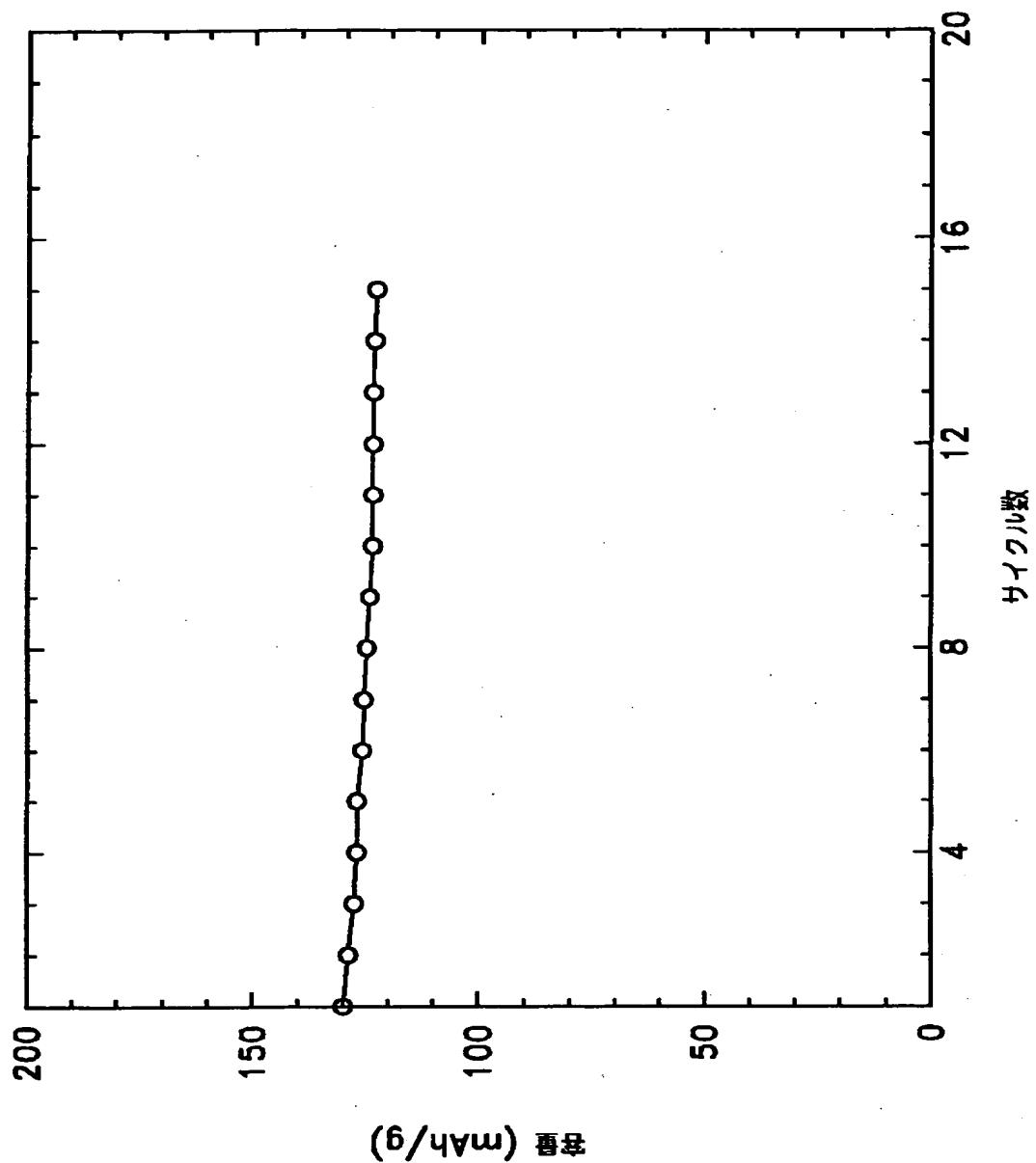
【図5】



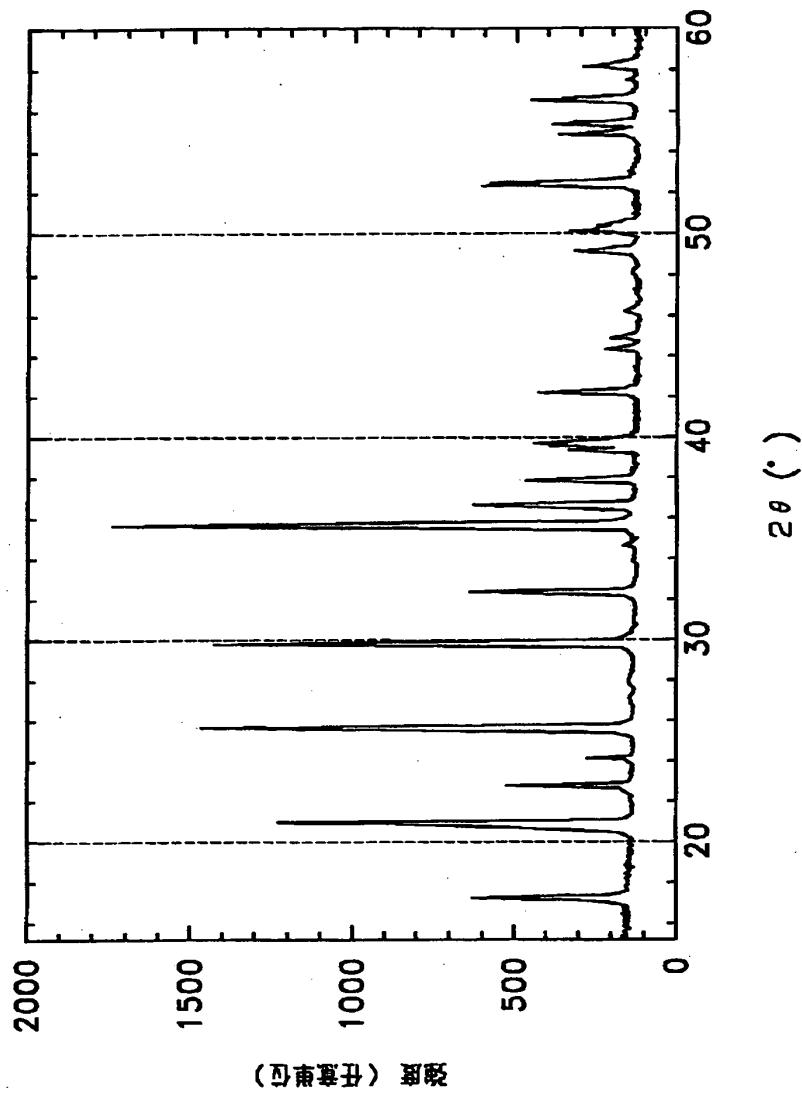
【図 6】



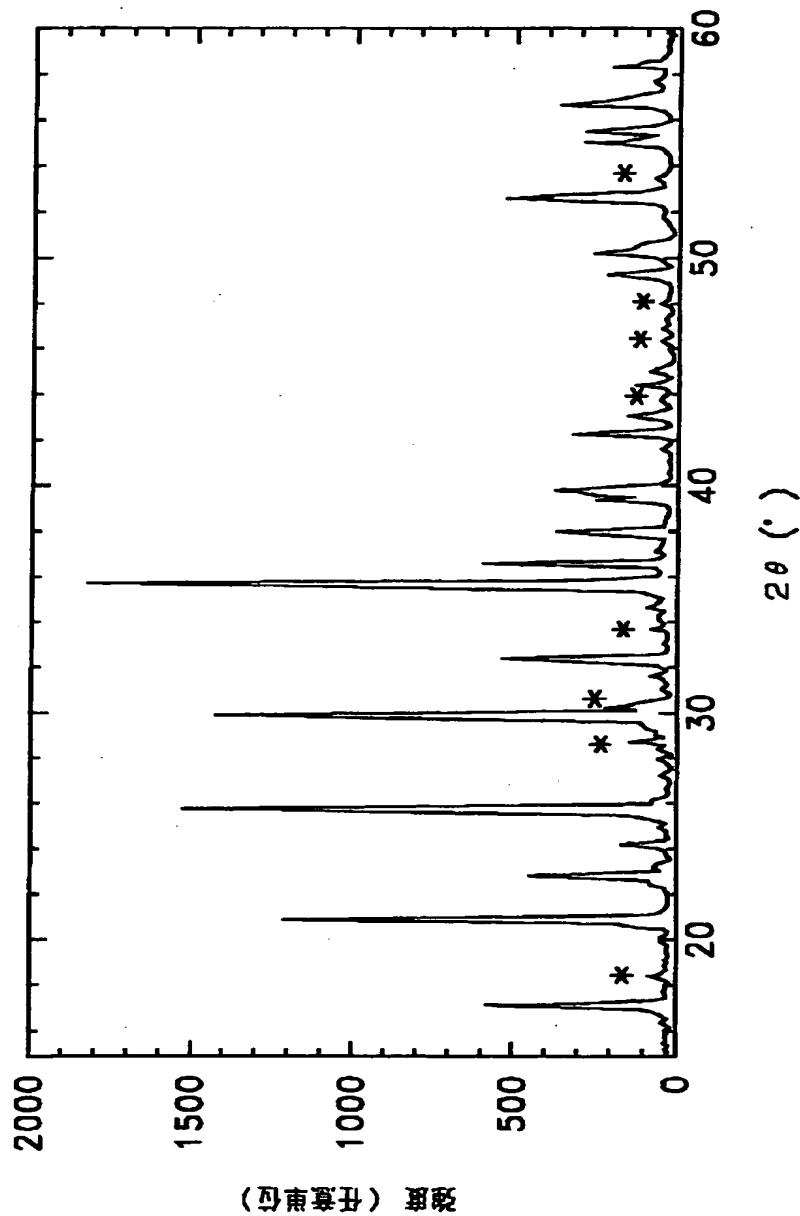
【図7】



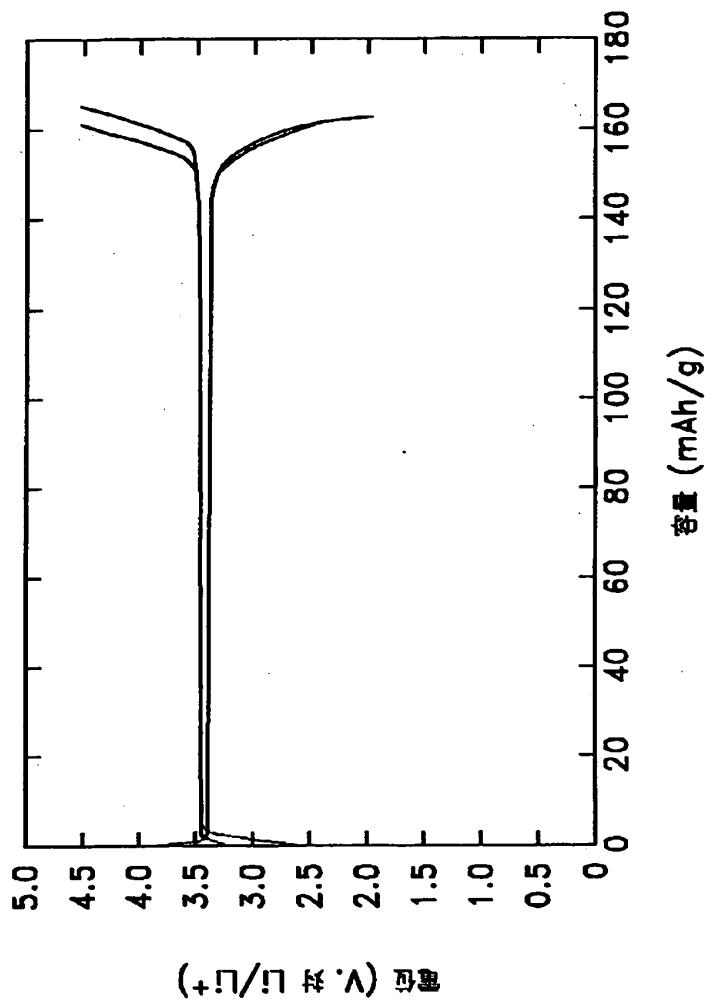
【図8】



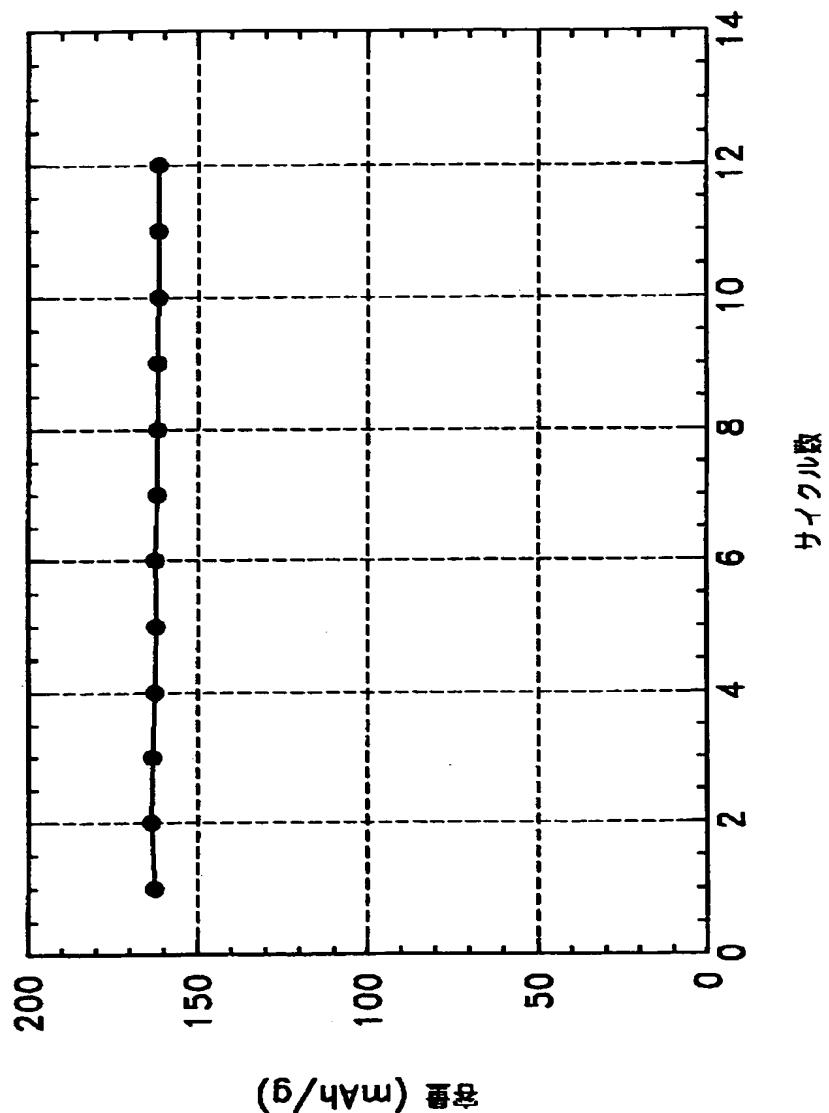
【図9】



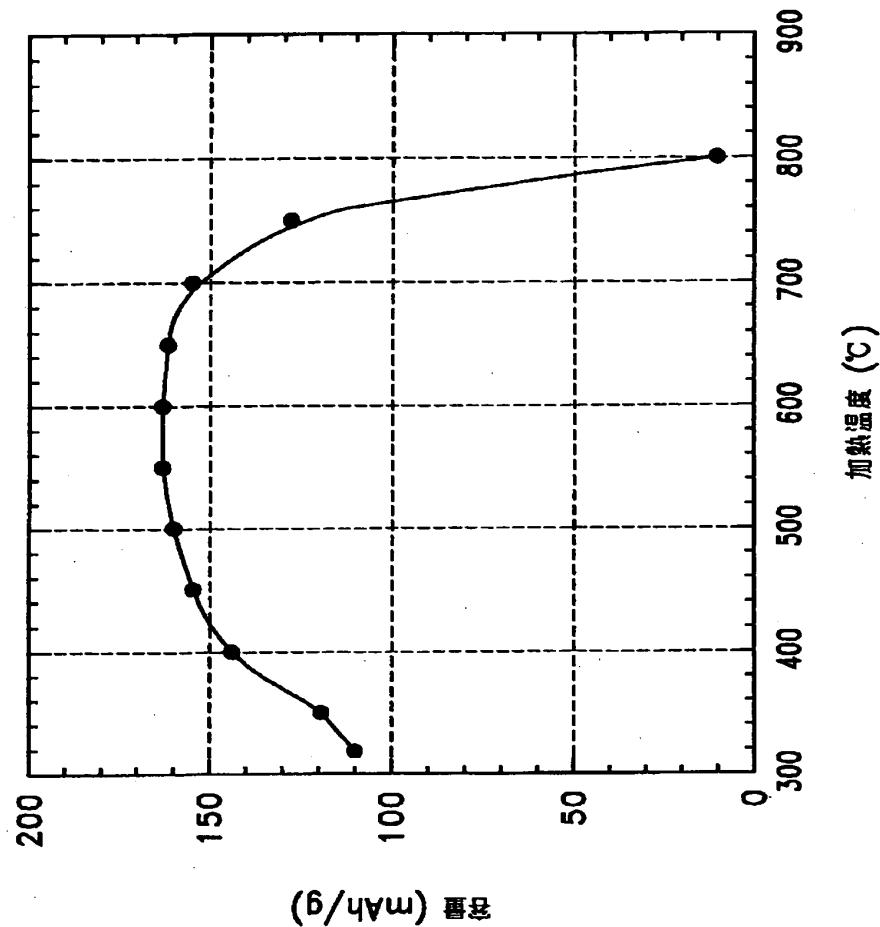
【図10】



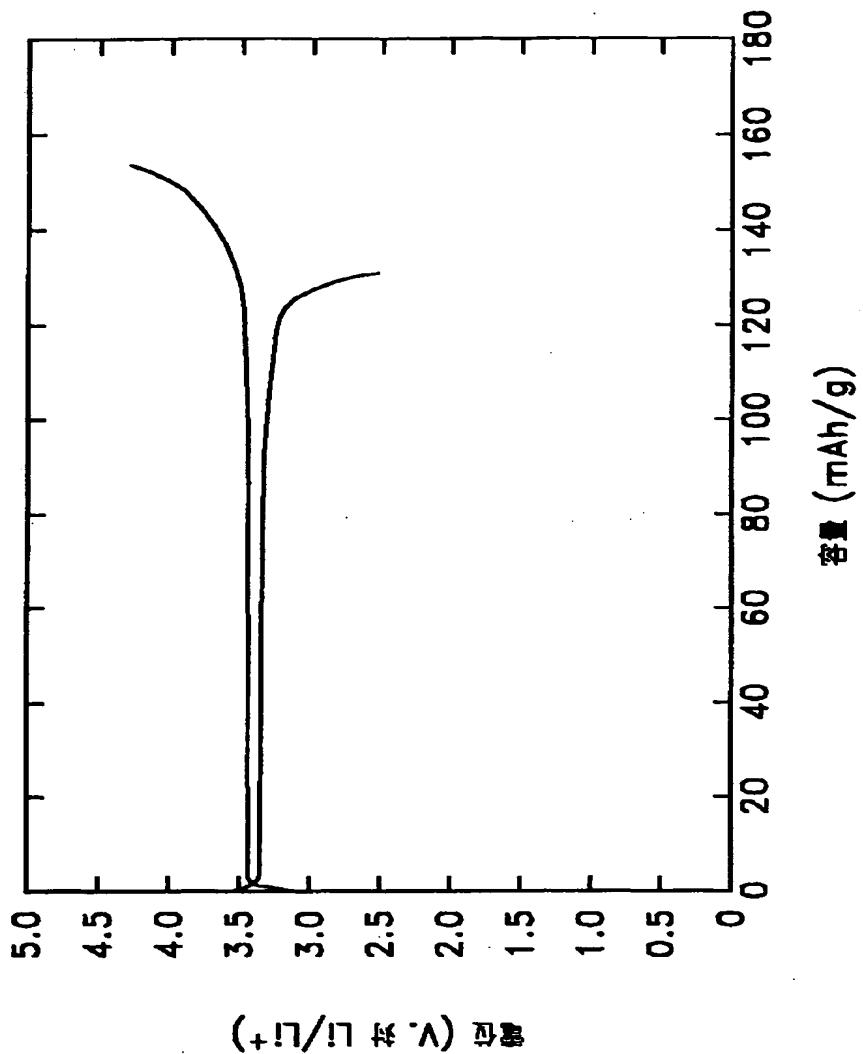
【図 11】



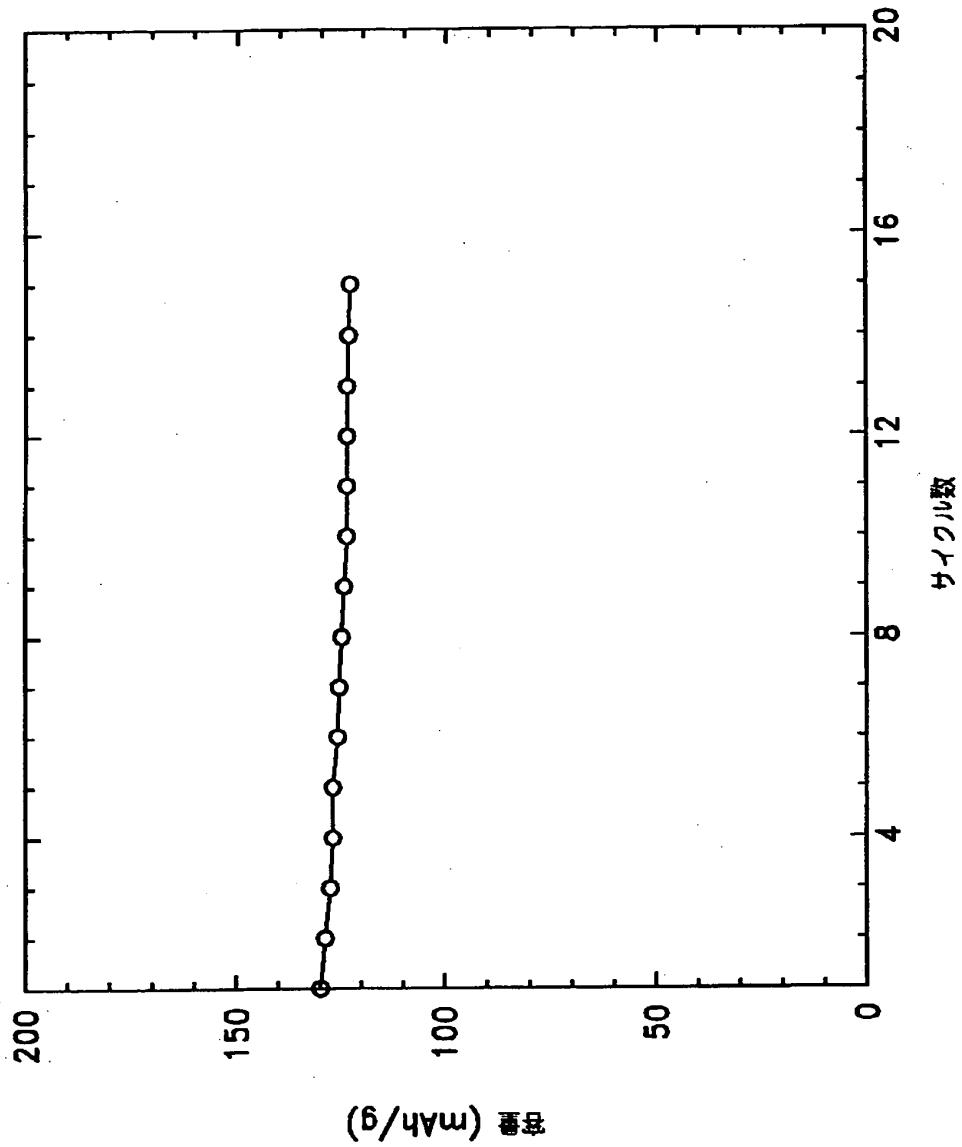
【図12】



【図13】



【図14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 3価の鉄化合物の混入を無くし、高容量を有する。

【解決手段】 合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、混合工程において、前駆体に還元剤を添加する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [00002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社

